

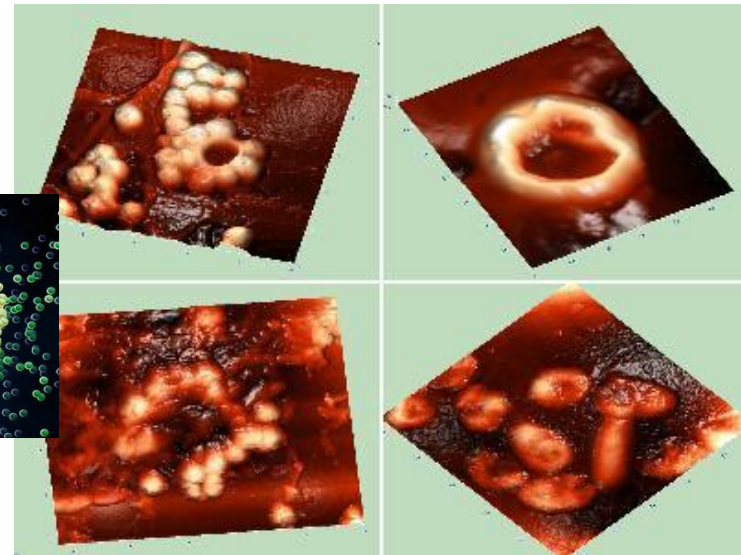
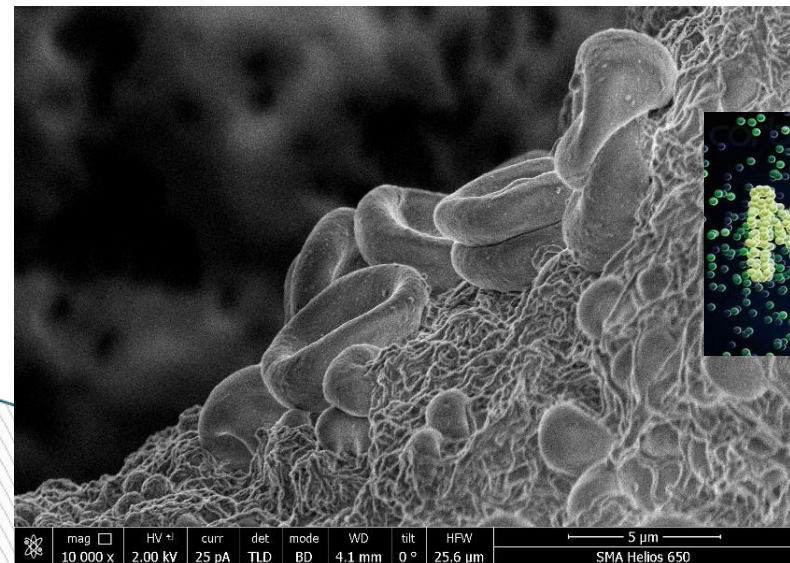
Лаборатория «Физика наноструктурированных оксидных пленок и покрытий» ПетрГУ.



# Инструменты нанотехнологий (Сканирующая зондовая микроскопия)

# Введение

- Интенсивное развитие и внедрение нанотехнологий стимулировало развитие методов визуализации, исследования и построения новых наноматериалов:
  - **Электронная микроскопия (просвечивающая и сканирующая).**
  - **Сканирующая зондовая микроскопия.**

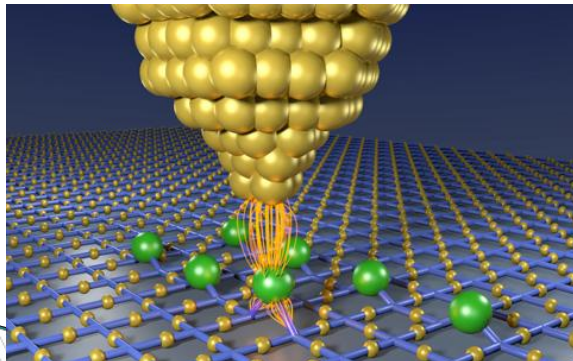


# Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ)

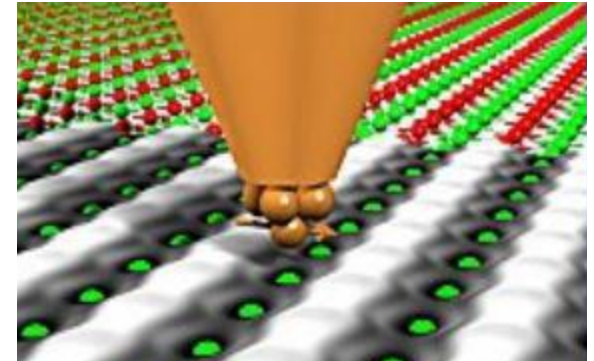
- **СЗМ** - метод исследования рельефа и свойств (электрических и магнитных) поверхности объектов при помощи твердотельных заостренных **зондов**.
- **Разрешающая способность СЗМ** определяется параметрами **зонда** (рабочая часть зондов (острие) имеет размеры  $\sim 1-10$  нм).



Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)



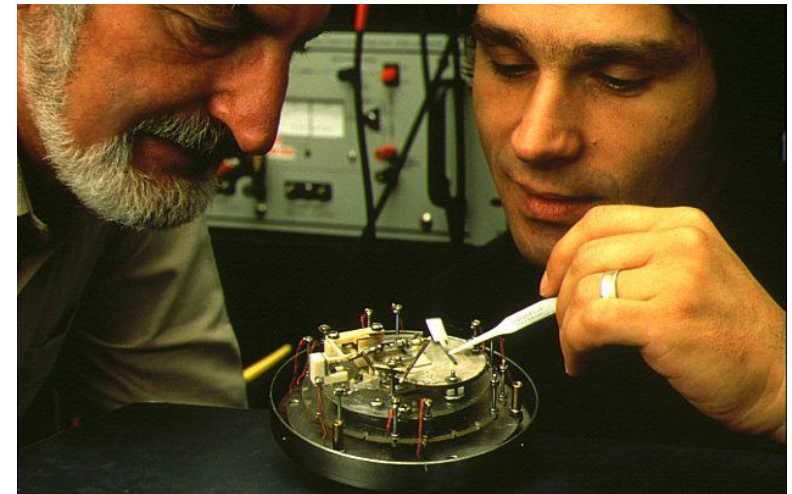
Атомно-силовая микроскопия (АСМ)





# История создания СЗМ

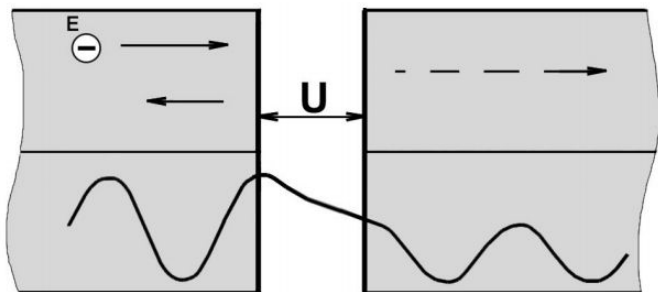
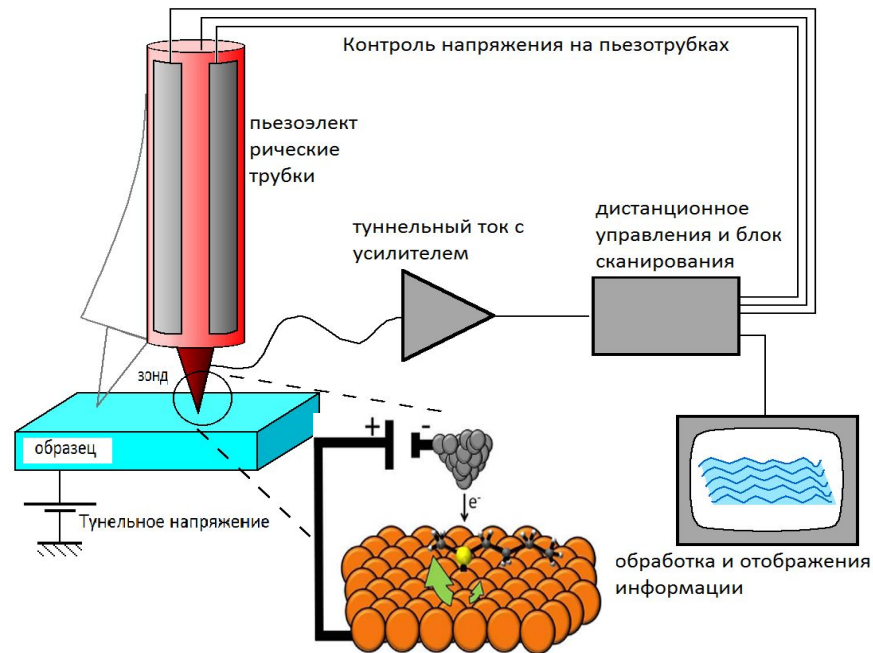
Сотрудники фирмы IBM  
**Генрих Рорер и Герд Карл Бинниг**  
в 1981 году сконструировали сканирующий  
туннельный микроскоп (СТМ), за что  
в 1986 году получили Нобелевскую премию



**СТМ** - прибор, позволяющий осуществлять воздействие на вещество на атомарном уровне.

# Принцип работы СТМ

- Основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле.



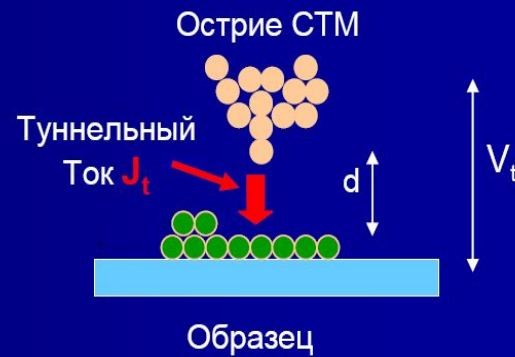
Переход (туннелирование) электрона с кинетической энергией  $E$  через потенциальный барьер с энергией  $U$  (при этом  $U > E$ )

Измерение рельефа поверхности

$$j_t \approx j_0(V_t) \cdot e^{-B\sqrt{\phi} \cdot \Delta Z}$$

Если  $\phi$  выражено в эВ, а  $Z$  в  $\text{\AA}$ ,  
то  $B = 1.025 \text{ \AA}^{-1} (\text{eV})^{-1}$

Изменение рельефа поверхности  
приводит к изменению туннельного тока

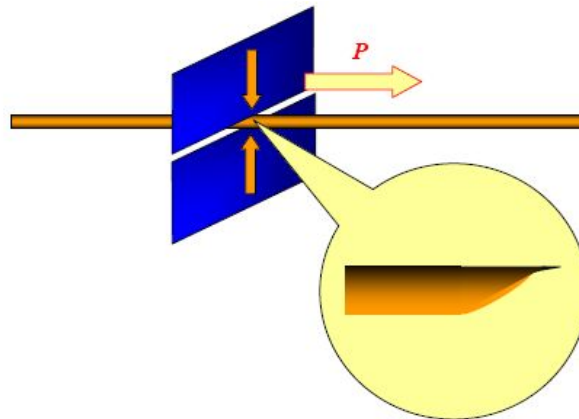


# Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

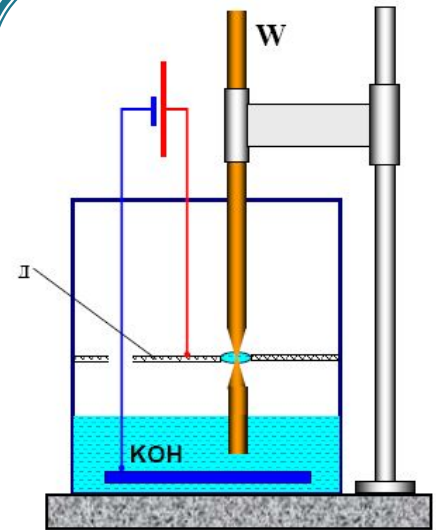
- ▣ **Применение:** исследование поверхности проводников и тонких пленок, нанесенных на поверхность проводника (благородные металлы или графит).
- ▣ **СТМ зонд** - тонкая проволока из W или PtIr сплава с радиусом закругления  $\sim 10$  нм.



СТМ зонд



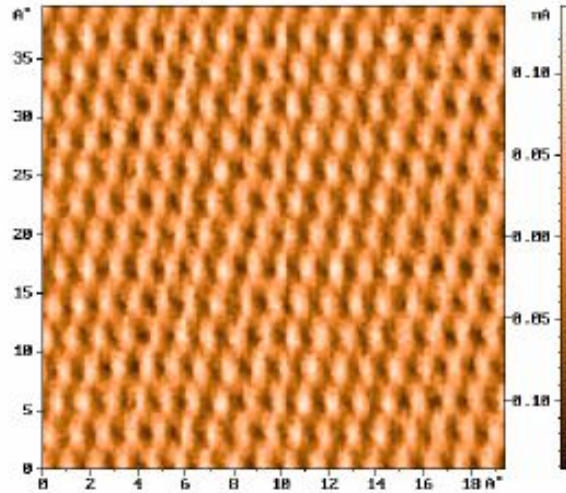
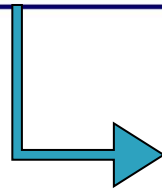
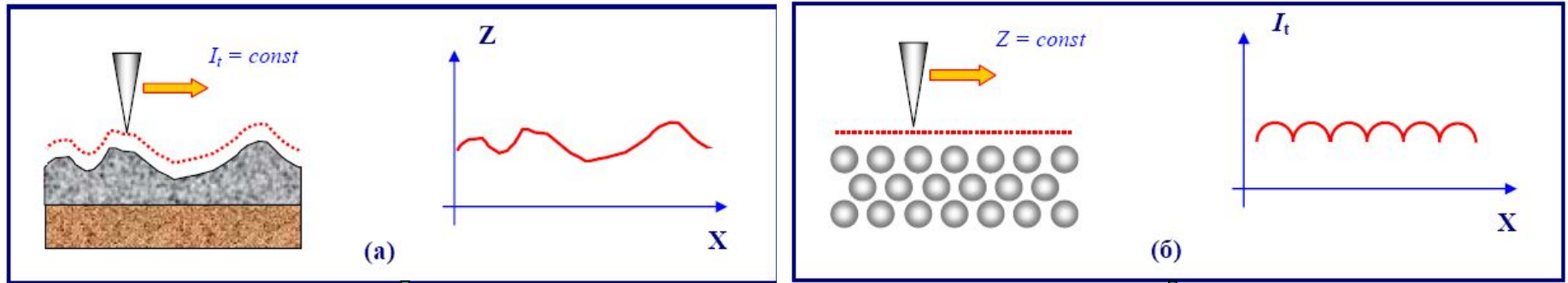
Процесс формирования зонда из PtIr сплава



Процесс формирования зонда из W

# Режимы работы СТМ

- Метод постоянного туннельного тока  **$I = \text{const}$**  (а).
- Метод постоянной высоты  **$Z = \text{const}$**  (б).



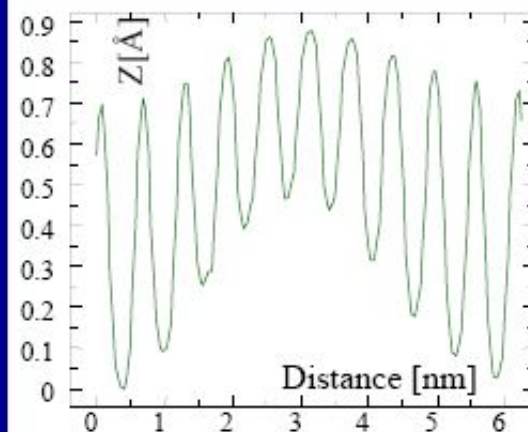
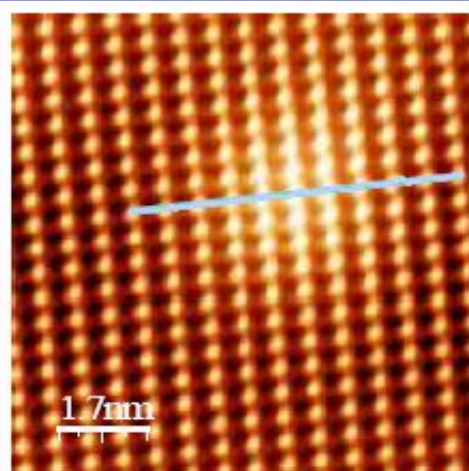
СТМ изображение  
атомарной структуры  
поверхности  
пиролитического графита



# СТМ диагностика атомарных структур

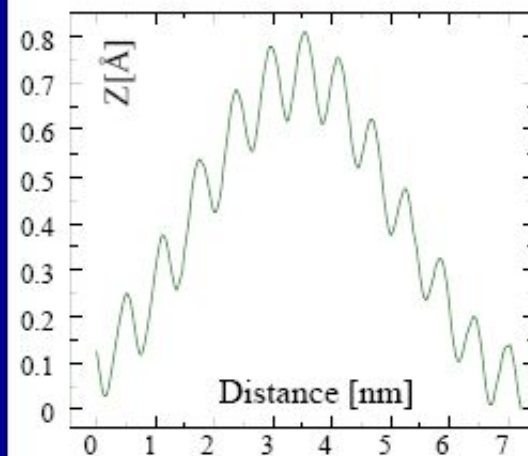
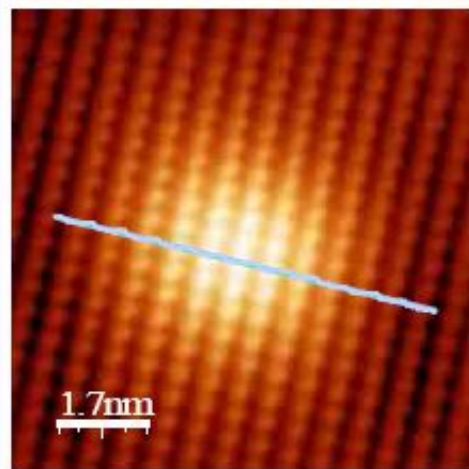
СТМ изображение  
примесного атома  
S на поверхности  
InAs

$U = -1,1\text{В}; I = 30\text{пА}$



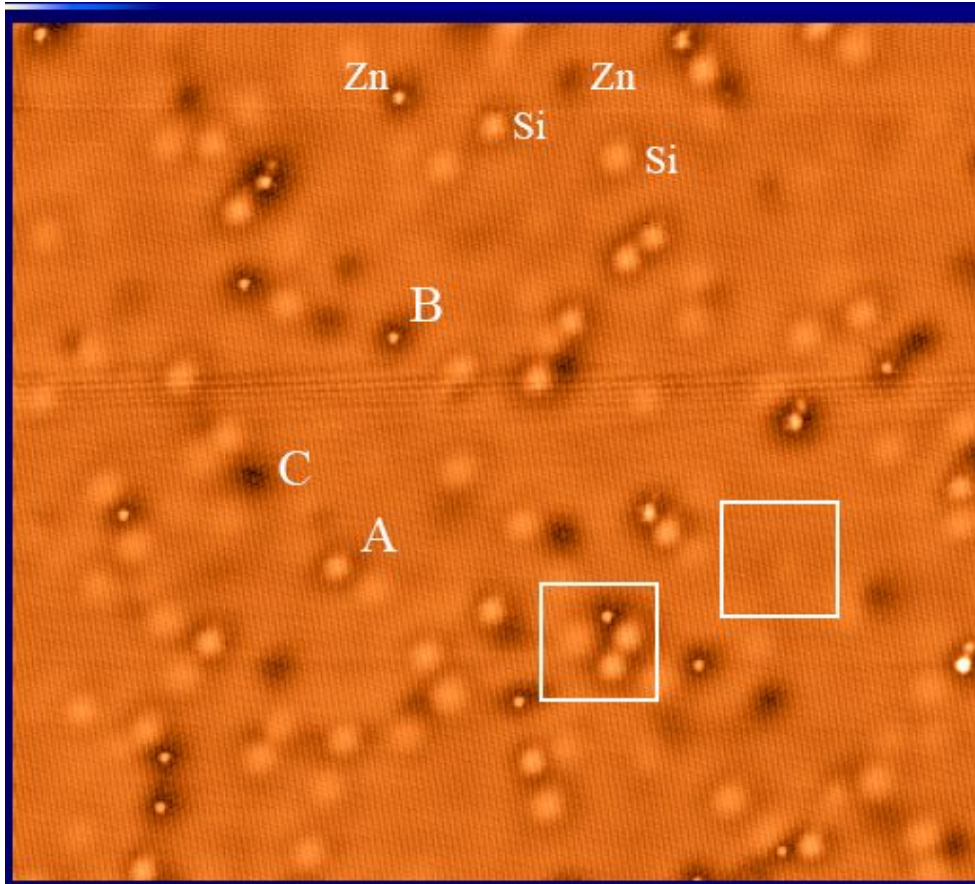
СТМ изображение  
примесного атома  
Mn на  
поверхности InAs

$U = +0,8\text{В}; I = 30\text{пА}$





# Диагностика атомных примесей на поверхности полупроводника (GaAs + Si-Zn)



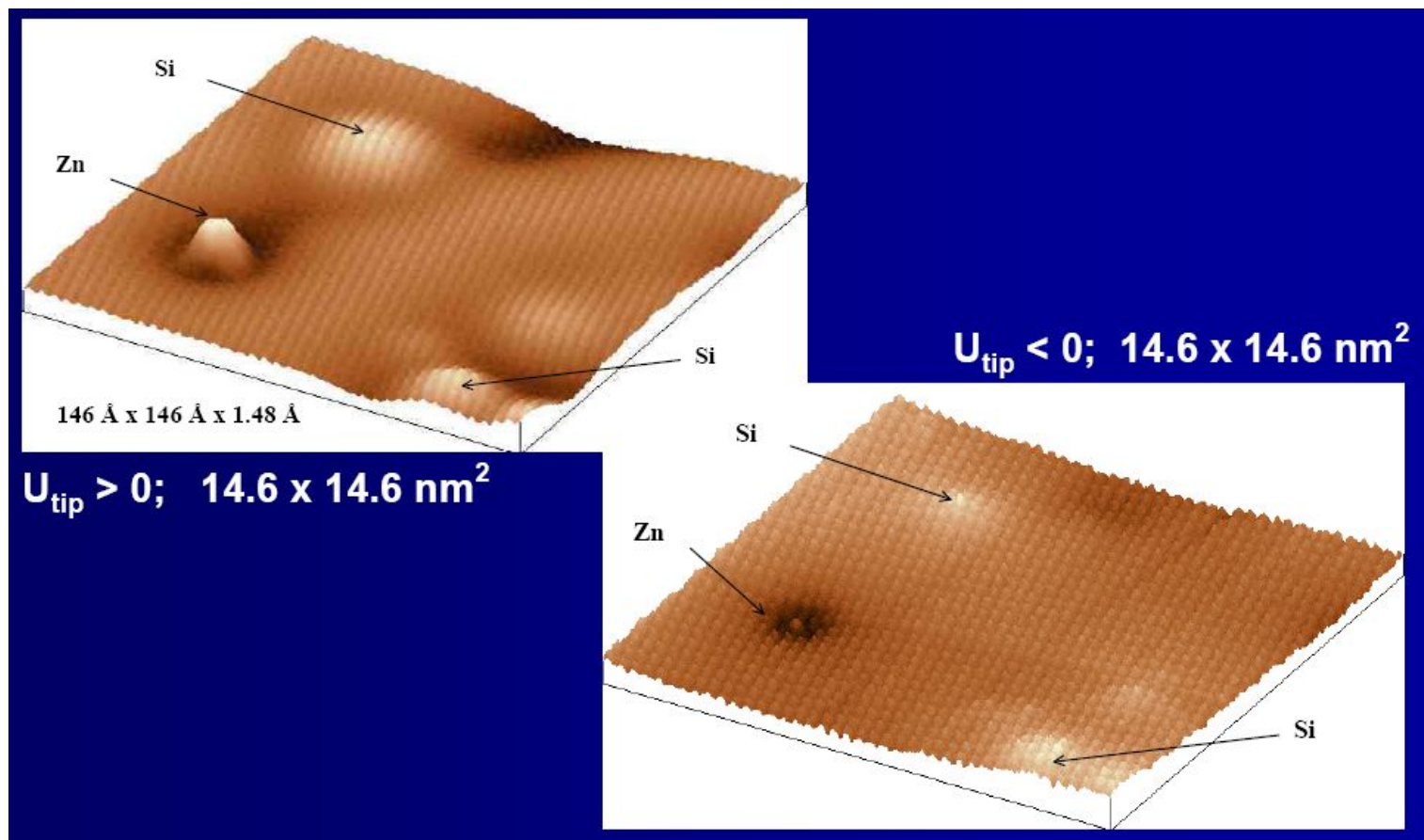
Si - donor,  $N_D = 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$   
Zn - acceptor,  $N_A = 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

Распределение допирующих атомов Si и Zn вдоль поверхности и по глубине залегания.

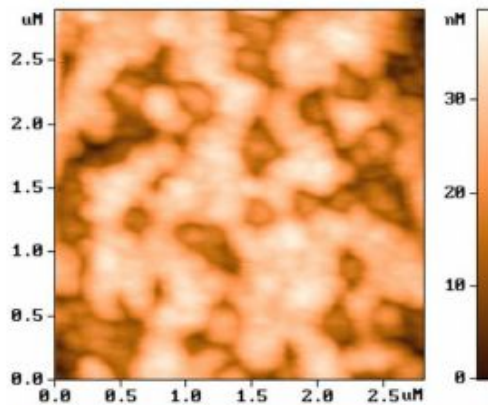
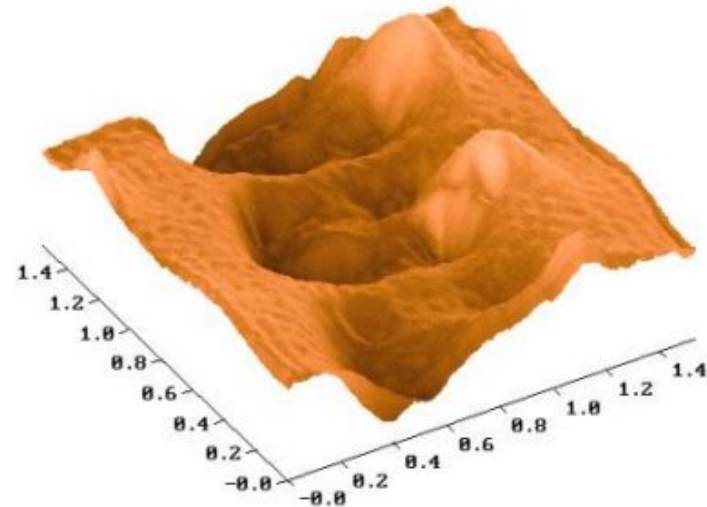
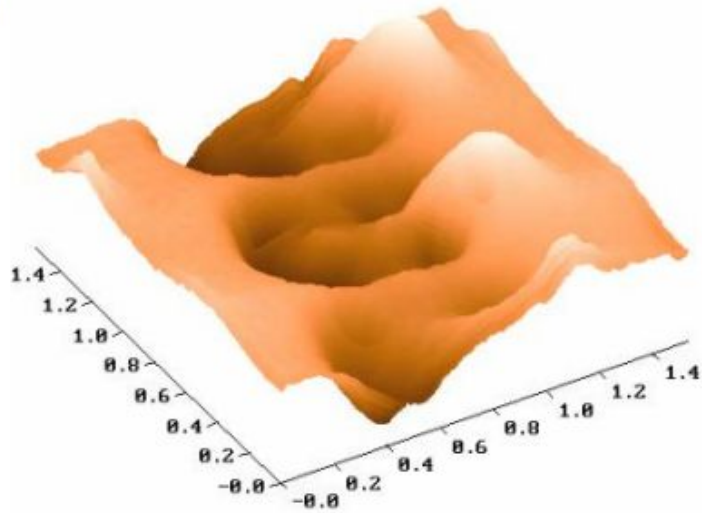
СТМ изображение получено при 4.2К на поверхности (110). Наблюдаются три типа «дефектов» А, В и С. Контраст соответствует вертикальному размеру 0.5 нм.

80 x 80 нм

# Зависимость СТМ изображения примесей от $V_t$ (GaAs/Si-Zn)



# Визуализация результата



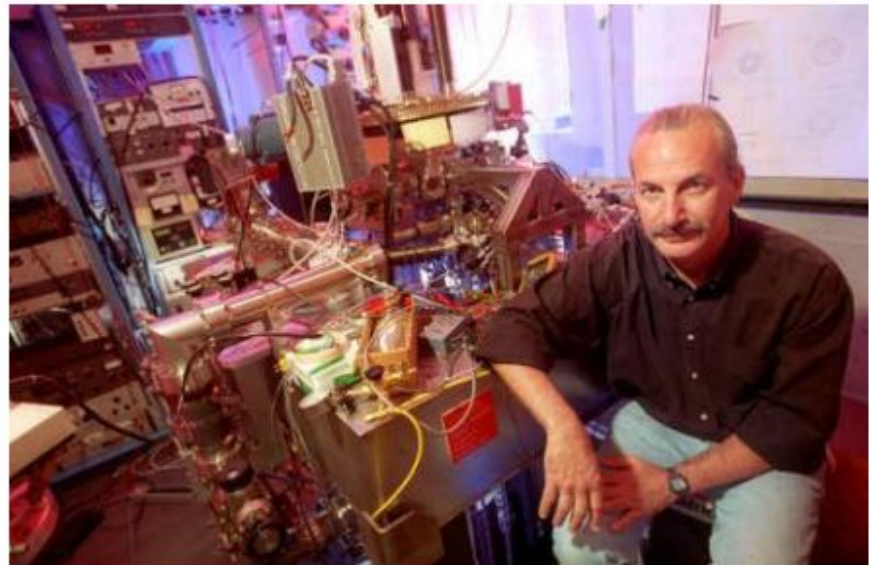
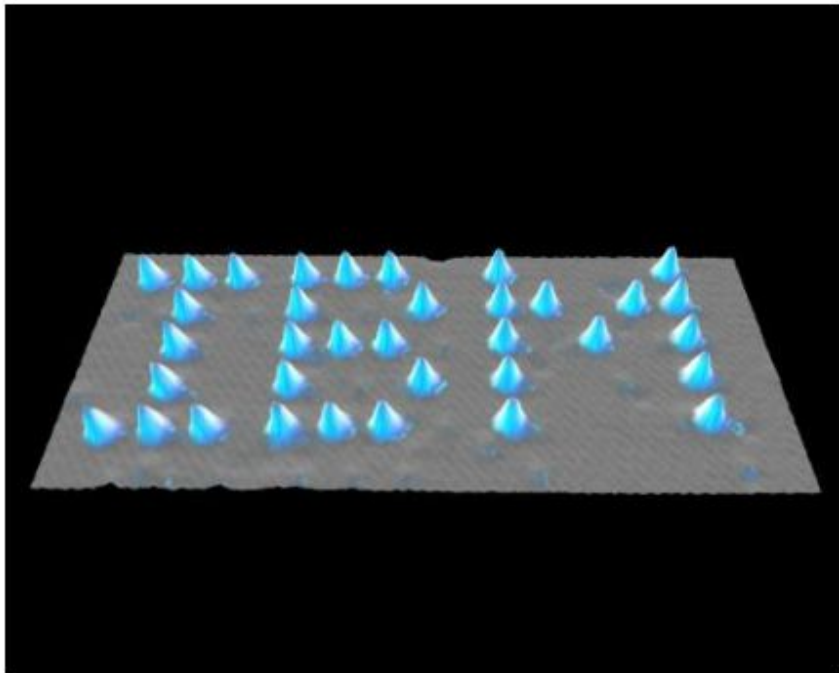
Яркостное двумерное изображение

Трёхмерное изображение (3D) с вертикальной (рис. слева) и боковой (рис. справа) подсветкой



# Манипуляция отдельными атомами

11 ноября 1989 года сотрудник IBM Дон Эйглер (Don Eigler) со своей командой перепрограммировал сканирующий туннельный микроскоп таким образом, чтобы он мог двигать атомы пучком электронов и расположил 35 атомов ксенона в виде букв "IBM". Беспрецедентная возможность манипулировать частицами стала знаковым моментом и начала эру нанотехнологий.

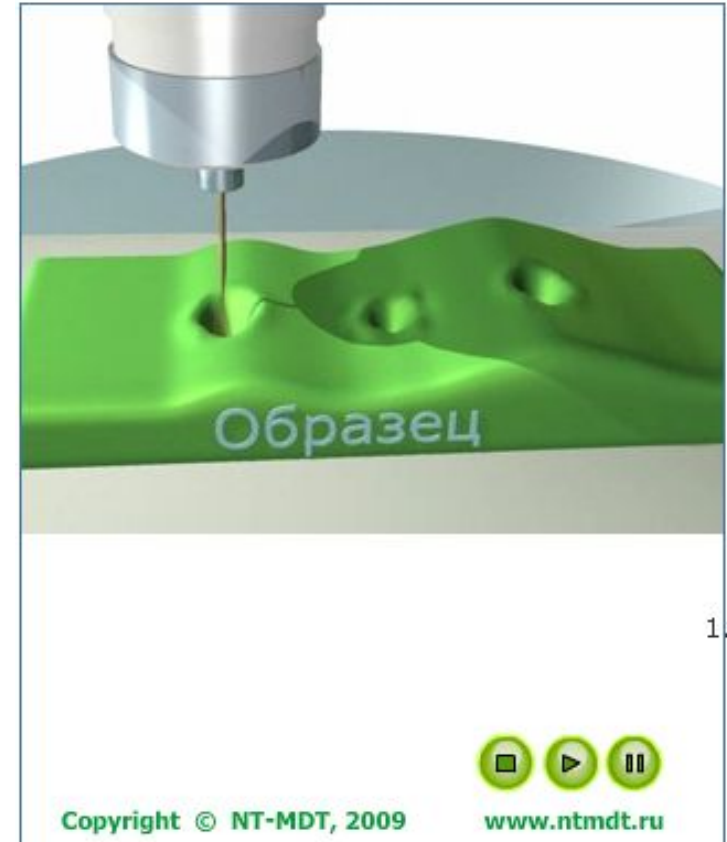




# Литография

## СТМ Литография

- Создание запоминающих сред, литографических рисунков с нанометровым разрешением, манипулирование молекулами и атомами, наносборка миниатюрных устройств.
- Способы модификации поверхности: контактное воздействие СТМ зонда на поверхность, подача на образец токового импульса - поверхность образца под зондом расплавляется и даже частично испаряется.

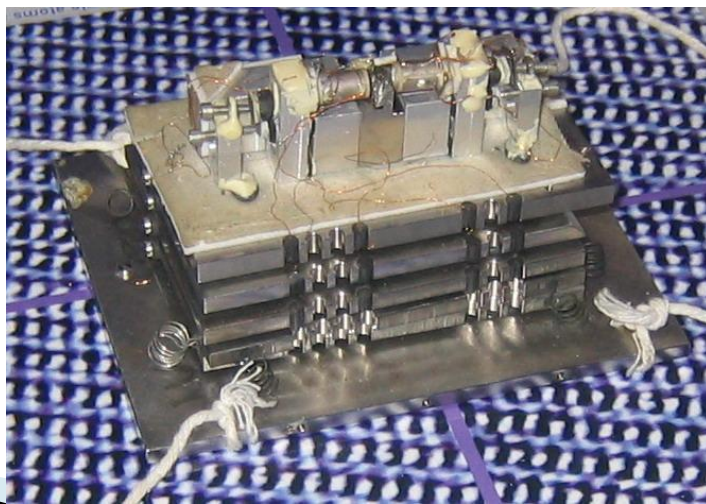


# История создания АСМ

1986.г – создан атомно-силовой микроскоп (АСМ), позволяющий, в отличие от СТМ, осуществлять взаимодействие с любыми материалами, а не только с проводящими.



**Герд Бинниг:**  
*"Принцип атомного силового микроскопа напоминает обычный проигрыватель пластинок"*



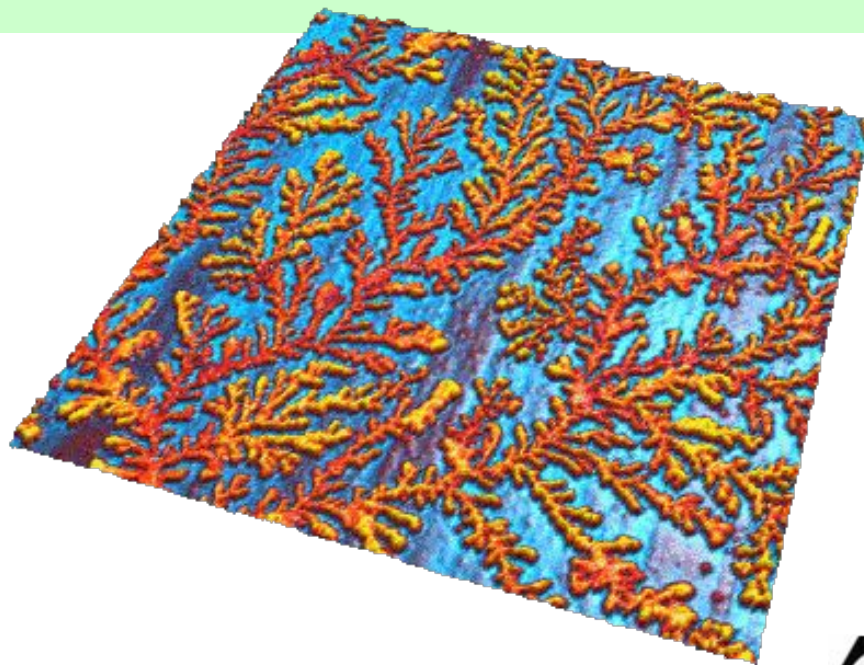
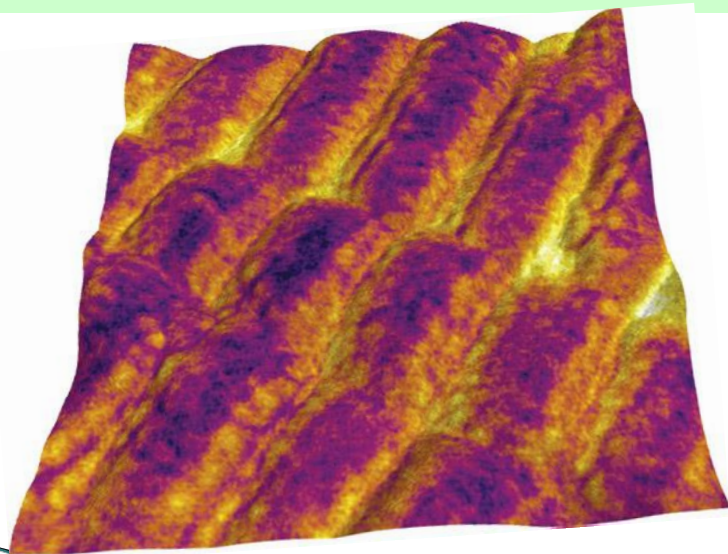
Первый атомно-силовой микроскоп в музее Лондона.

# Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

С помощью **АСМ** можно получать изображения физических объектов (поверхности твёрдых тел), так и биологических и химических объектов (вирусов и бактерий, атомов и молекул).

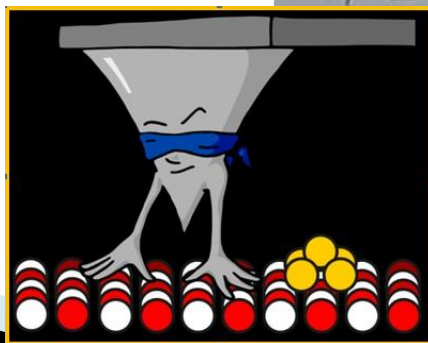
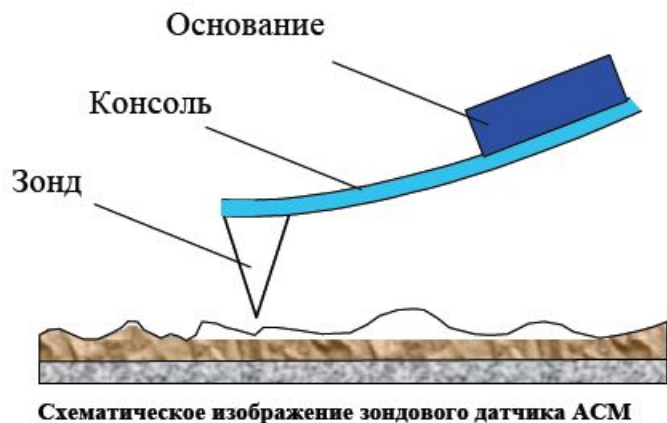
**Возможности этого прибора не ограничиваются получением изображений!!!**

АСМ позволяет изучать взаимодействие двух объектов: измерять силы трения, упругости, адгезии, а также перемещать отдельные атомы, осаждать и удалять их с какой-либо поверхности.



# АСМ зонд

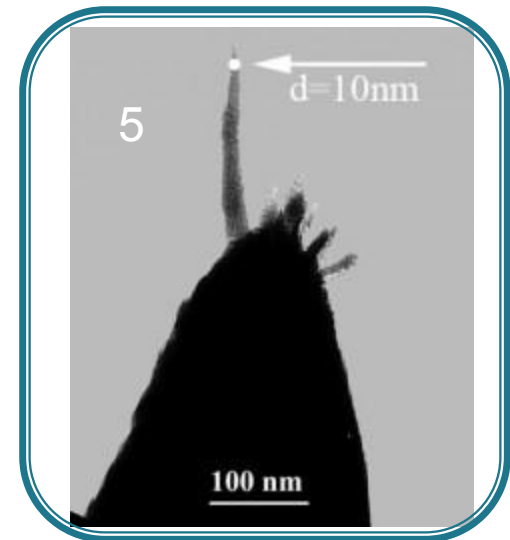
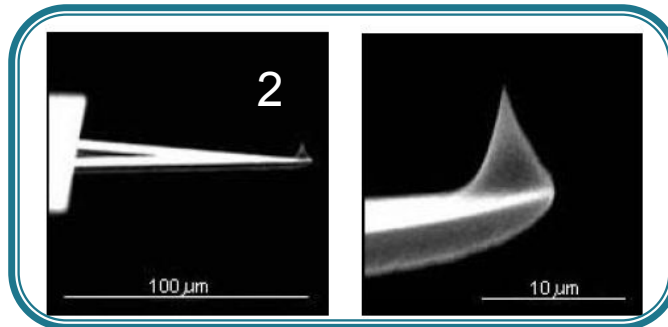
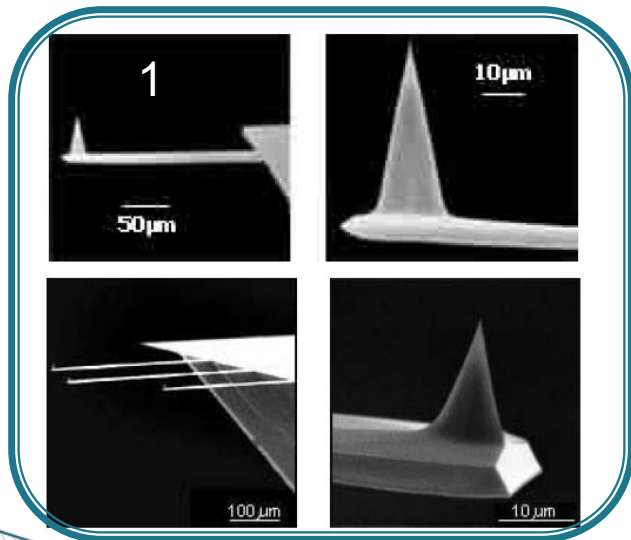
- **АСМ зонд** – кантилевер (от англ. слова "cantilever" - консоль, балка), изготавливается из Si или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
- На конце зонда расположен острый шип длиной до 10 мкм и радиусом закругления от 1-10 нм.





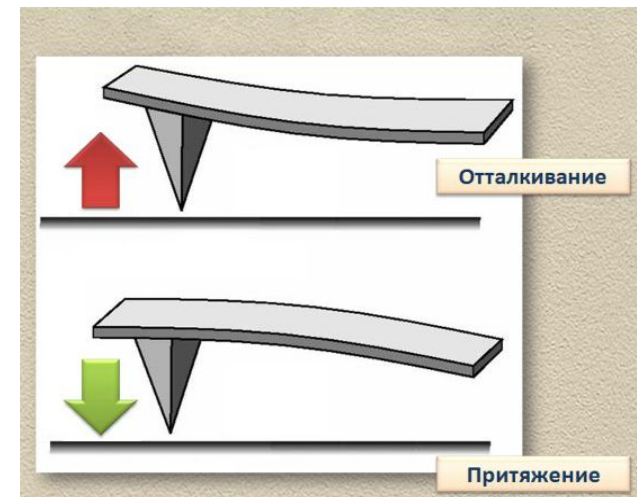
# Конструкция АСМ зондов

- В АСМ применяются зондовые датчики следующих типов:
  - с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения (1);
  - с треугольным кантилевером (2);
  - с напылением Au, Pt (электрические свойства) (3);
  - с напылением Co (магнитные свойства) (4).
  - специальные (усатые) зонды (5).

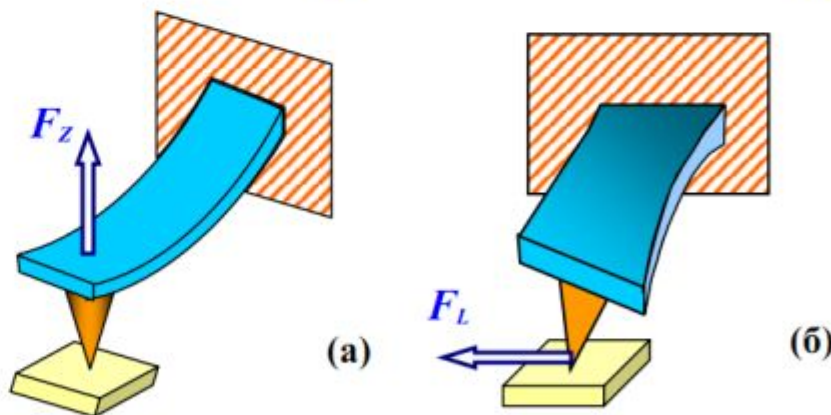
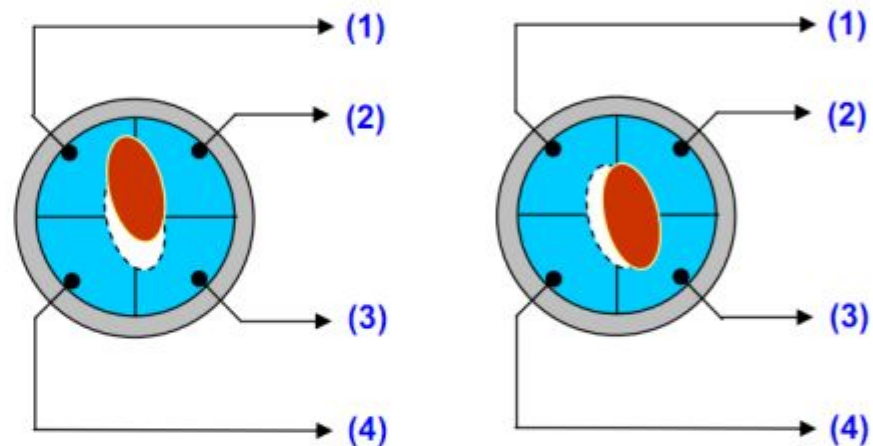
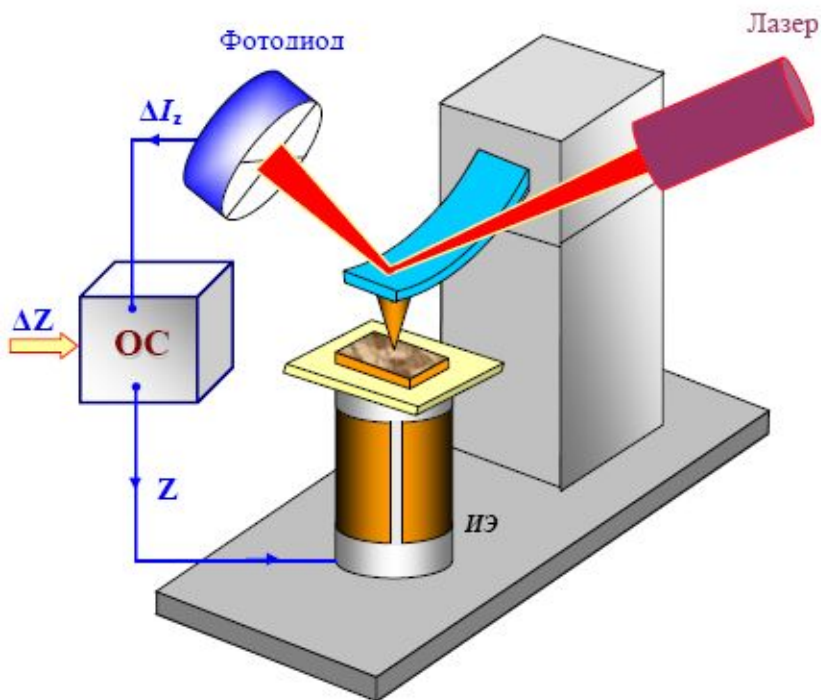


# Принцип работы АСМ

- Регистрация силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом.

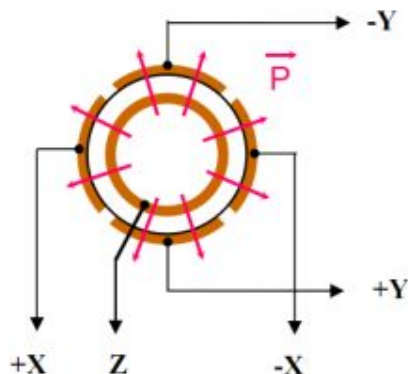
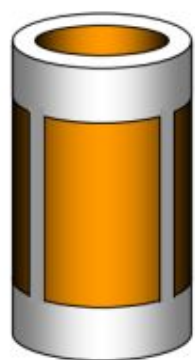


# Устройство АСМ



Соответствие между типом изгибных деформаций консоли зондового датчика и изменением положения пятна засветки на фотодиоде

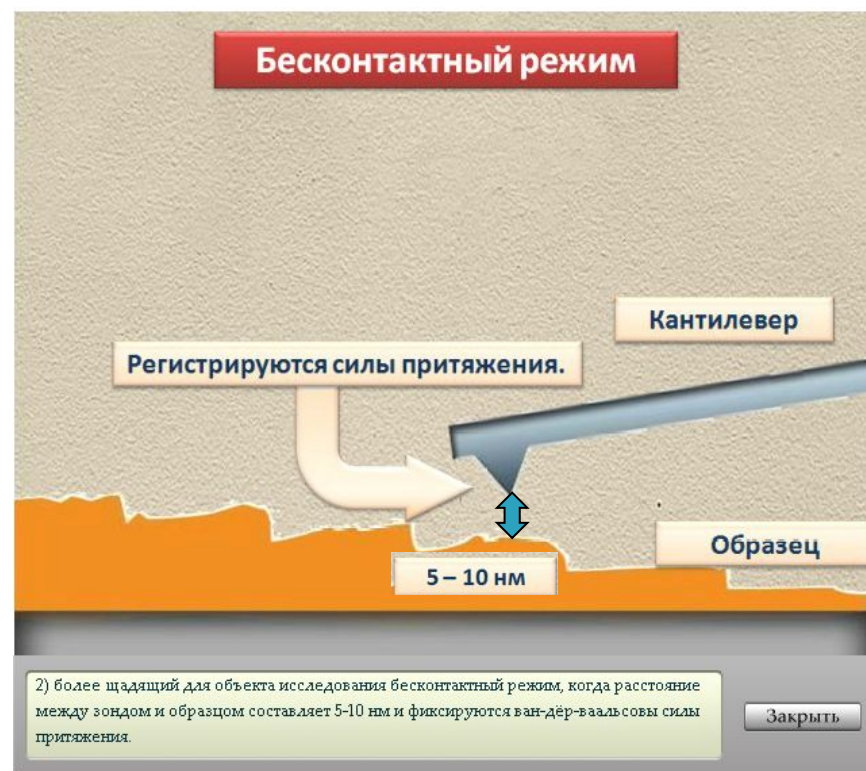
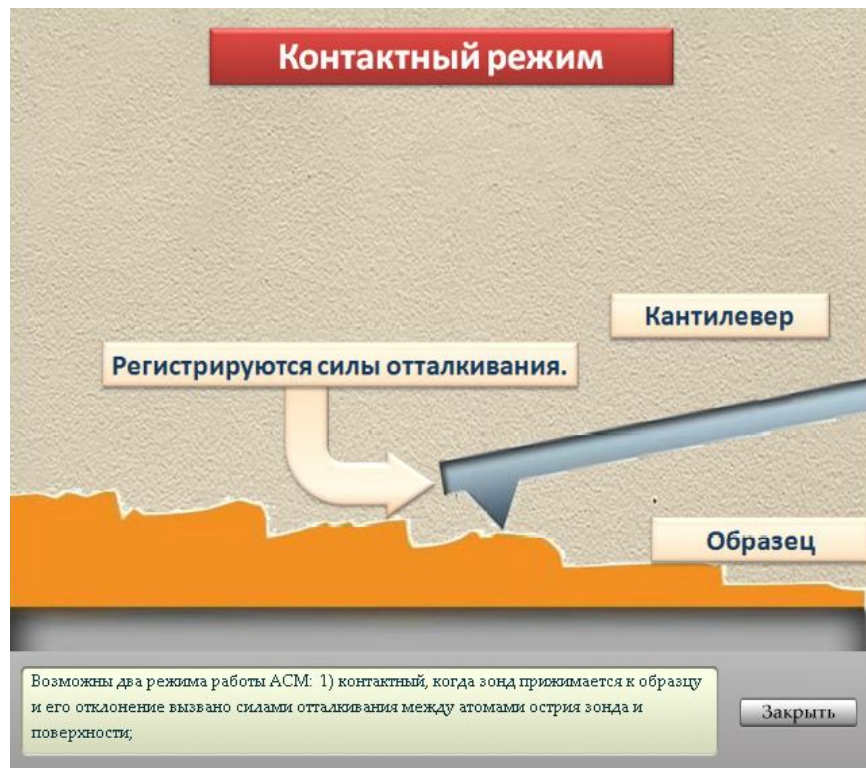
- Регистрируя величину изгиба, можно сделать вывод о рельефе поверхности.



Трубчатый пьезосканер

# Режимы работы АСМ

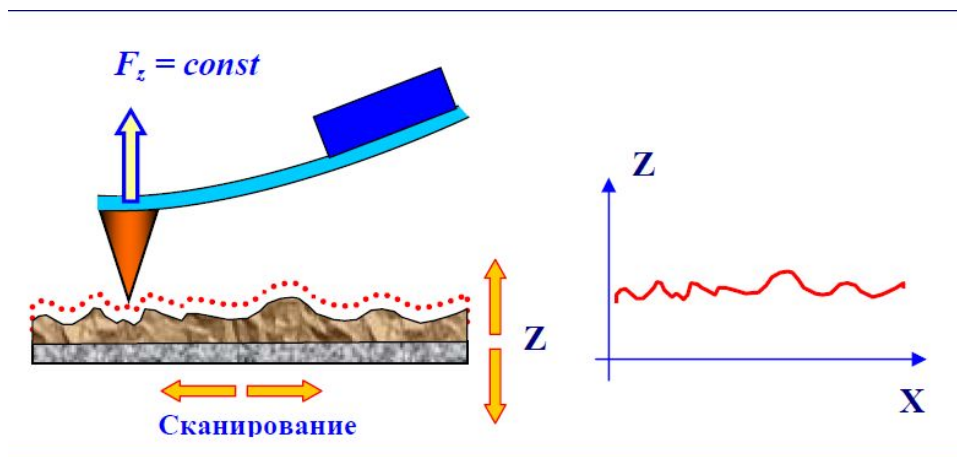
- Контактный режим.
- Полуконтактный (бесконтактный) режим.





# Контактный режим работы АСМ

- Остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравниваются силой упругости консоли.

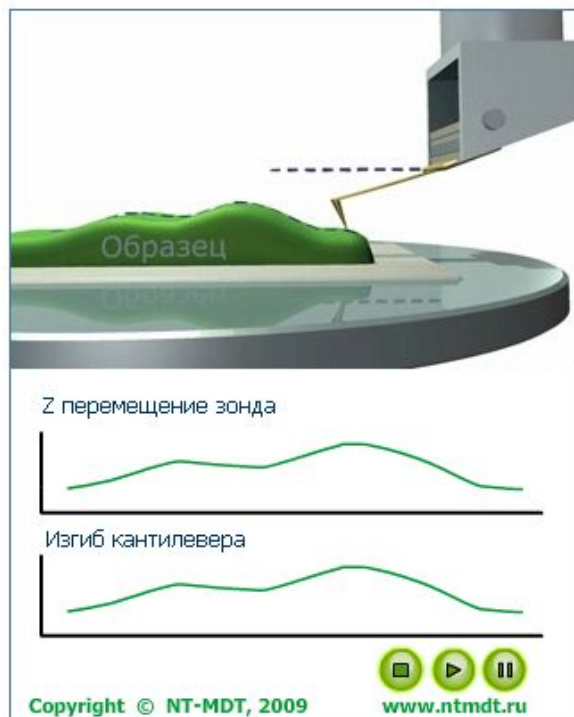


Формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

# АСМ методики (контактная АСМ)

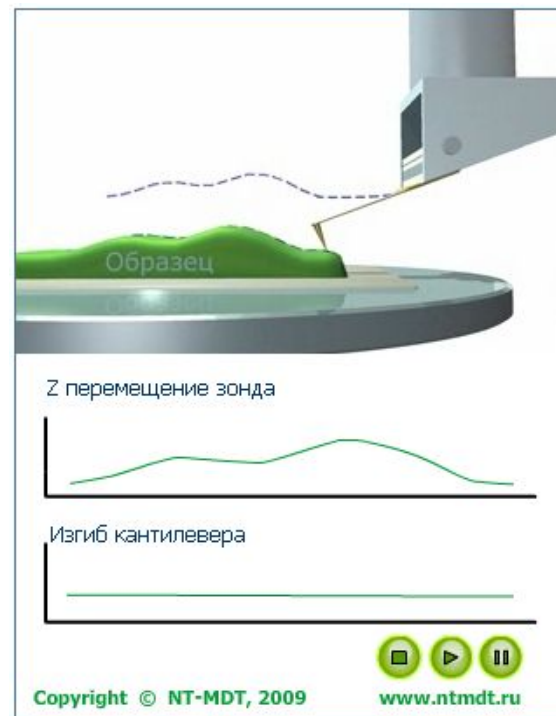
## Метод постоянной высоты

1



## Метод постоянной силы

2

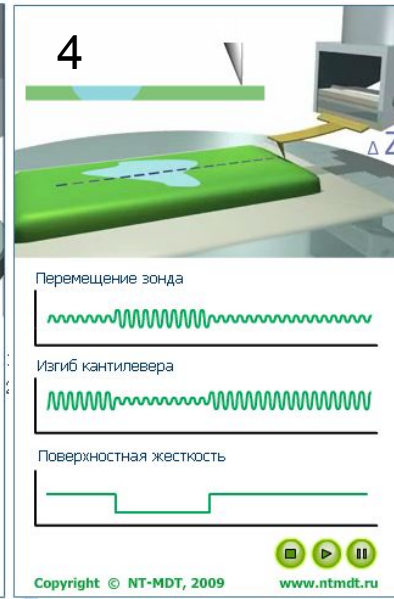
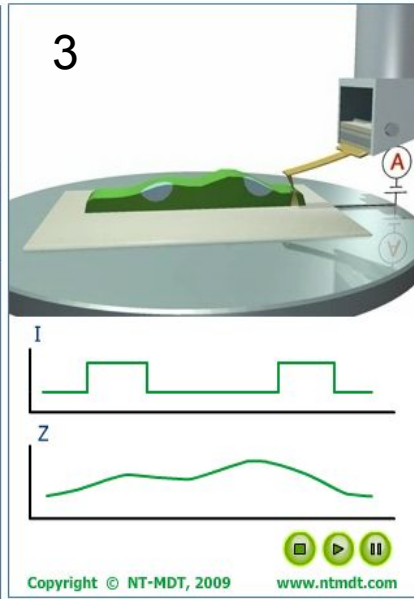
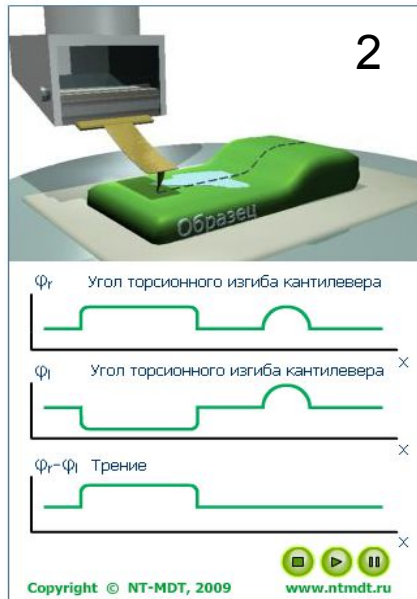
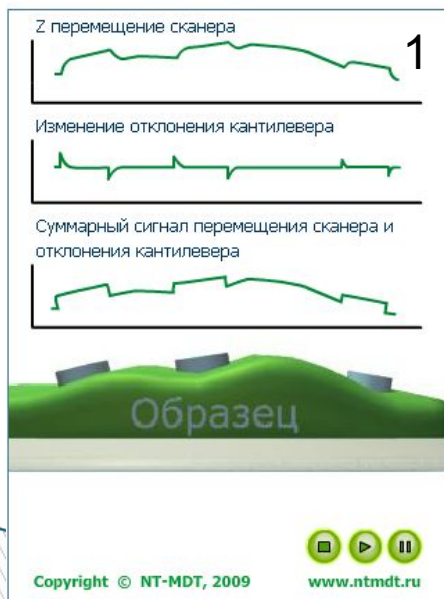


1 - отклонения кантилевера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

2 – вертикальные смещения сканера отражают рельеф поверхности исследуемого образца.

# АСМ методики (контактная АСМ)

1. Контактный метод рассогласования: используется для более полного воспроизведения рельефа.
2. Метод Латеральных Сил: позволяет различать области с различными коэффициентами трения.
3. Отображение Сопротивления Растекания: возможно при использовании проводящего зонда, находящегося в контакте с поверхностью образца.
4. Метод модуляции силы: определение локальной жесткости образца.





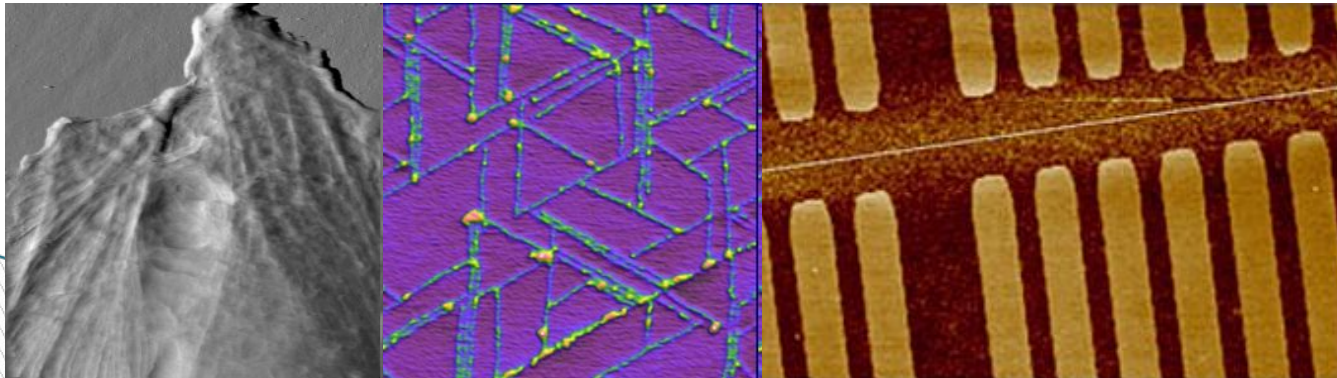
# Особенности контактного режима работы АСМ

## □ Достоинства метода:

- Наибольшая помехоустойчивость и скорость сканирования.
- Позволяет достичь атомарного разрешения.
- Наилучшее качество сканирования поверхностей с резкими перепадами рельефа.

## □ Недостатки метода:

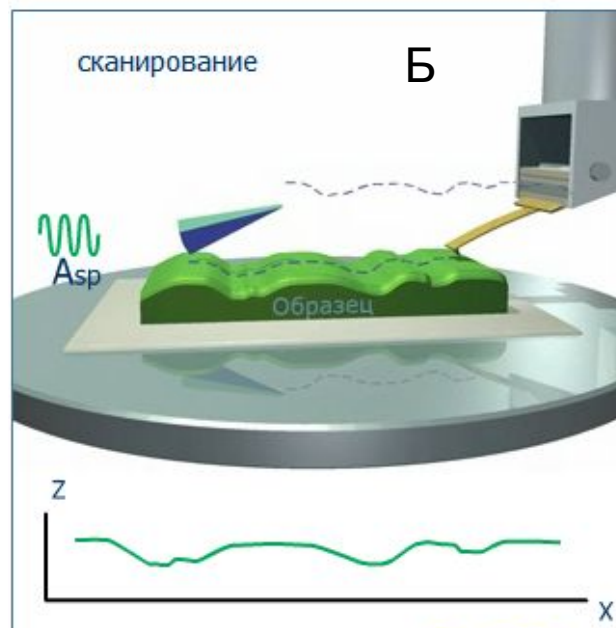
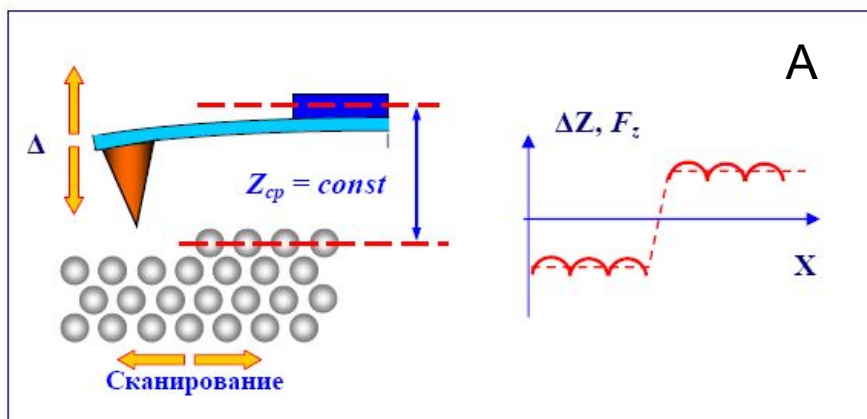
- Наличие артефактов, связанных с наличием латеральных сил, воздействующих на зонд со стороны поверхности.
- При сканировании на воздухе на зонд действуют капиллярные силы, внося погрешность в определение высоты поверхности.
- непригоден для изучения объектов с малой механической жёсткостью (органические материалы, биологические объекты).



Клетка почки свиньи  
Ламеллы гексаглицина  
Микросхема

# Полуконтактный режим работы АСМ

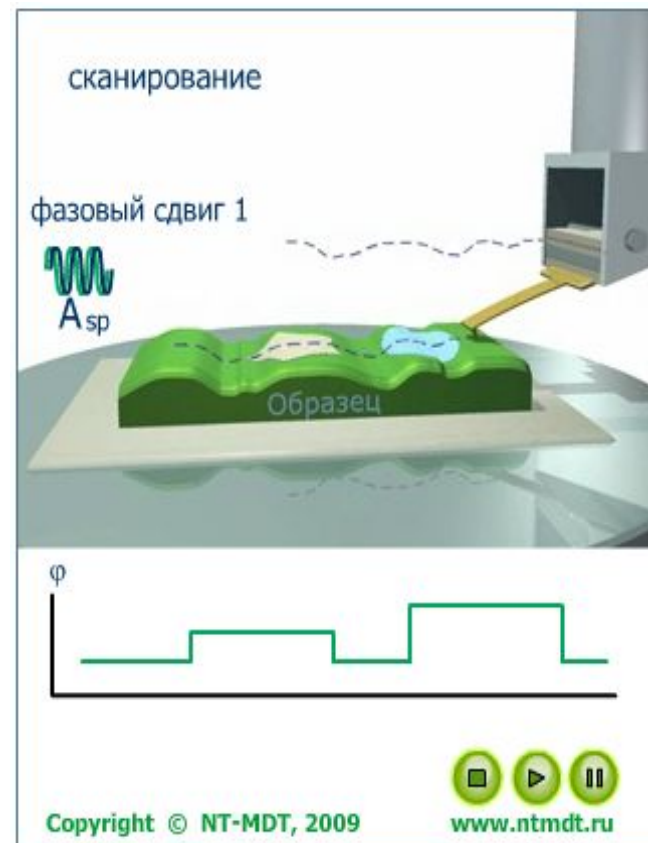
- Основан на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью, позволяет существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования.



Формирование АСМ изображения в бесконтактном (А) и полуконтактном (Б) режимах.

# АСМ методики (полуконтактная АСМ)

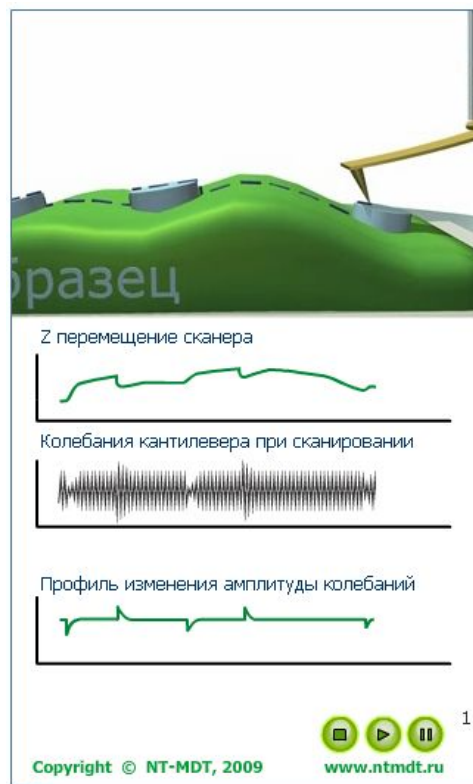
- **Метод отображения фазы:** Когда в процессе колебаний кончик зонда касается поверхности образца он испытывает не только отталкивающие, но и адгезионные, капиллярные и ряд других сил. В результате взаимодействия зонда с поверхностью образца происходит сдвиг не только частоты, но и фазы колебаний. Если поверхность образца является неоднородной по своим свойствам, соответствующим будет и фазовый сдвиг. отображая неочевидные контрасты свойств материалов.





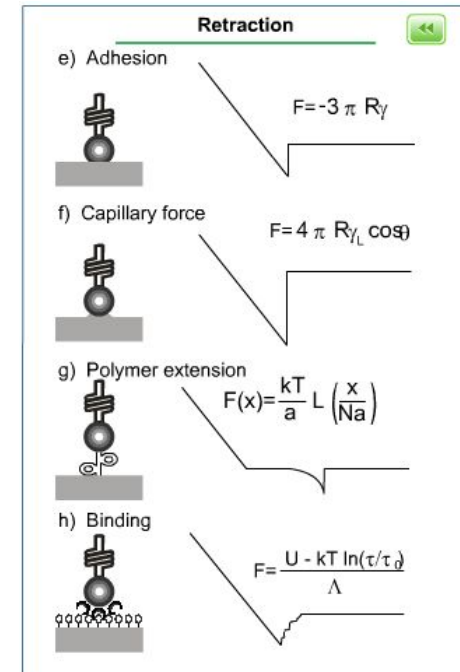
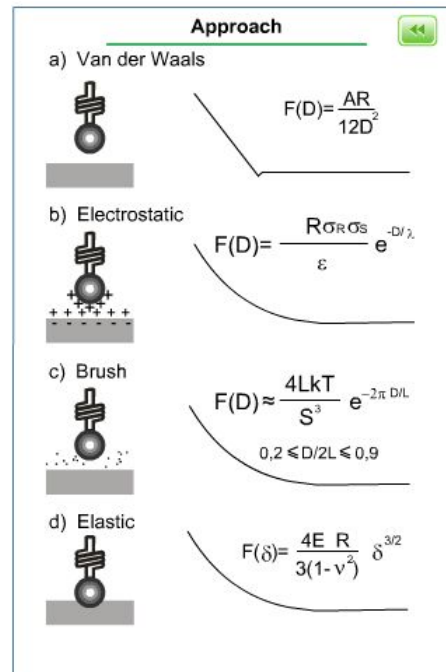
# АСМ методики (полуконтактная АСМ)

- ▣ **Полуконтактный Метод Рассогласования:** пологие изменения рельефа будут плохо отображаться на сканированном изображении, а резкие изменения будут отображены с большим контрастом. Это может оказаться полезным для нахождения небольших неоднородностей на больших площадях на фоне больших наклонных особенностей рельефа.



# АСМ Спектроскопия

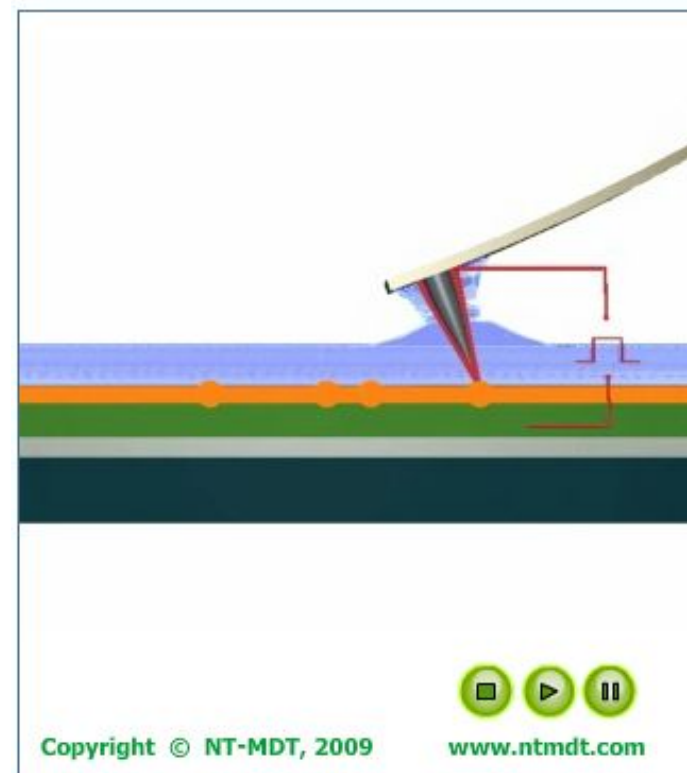
- Может быть использована для получения рельефа поверхности и ряда характеристик образца (зарядовой плотности, адгезии, упругости, сил разрыва связей и измерений зависимости сил от расстояния).
- Поскольку силы, действующие на зонд, отличаются, то силовые кривые разделены на кривые подвода и отвода и рассматриваются отдельно.



# Литография

## АСМ Анодно-Окислительная Литография

- С помощью литографии можно изменять не только геометрические характеристики поверхности, но и ее локальные электрофизические свойства.
- Приложение электрического смещения к проводящему кантилеверу стимулирует протекание электрохимических процессов на поверхности образца (окисление металлических слоев).





# Особенности полуконтактного режима работы АСМ

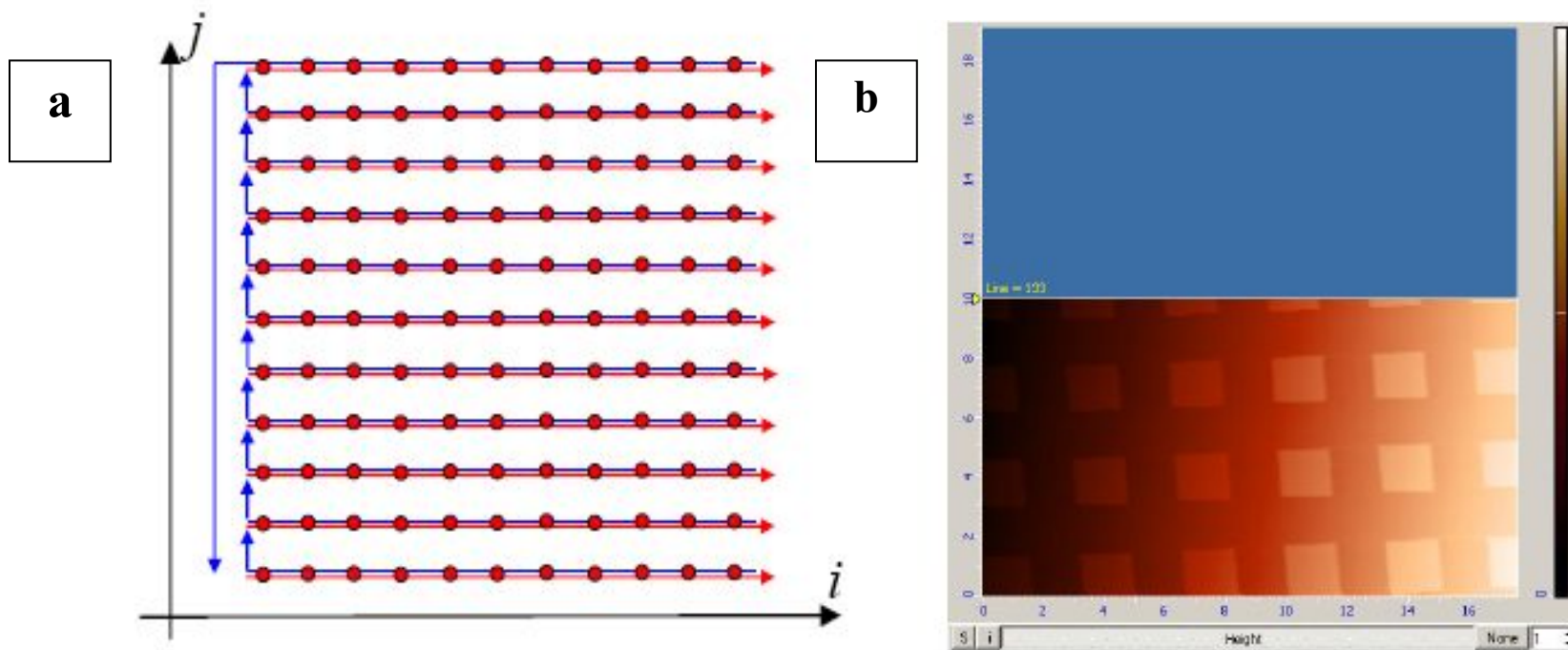
## Достоинства метода:

- Универсальный АСМ метод, позволяющий на большинстве образцов получать разрешение 1-5 нм.
- Латеральные силы, действующие на зонд со стороны поверхности, устранены.

## Недостатки метода:

- Скорость сканирования меньше, чем в контактном режиме.
- Попадание на кантилевер во время сканирования частиц с поверхности образца меняет его частотные свойства и параметры сканирования.

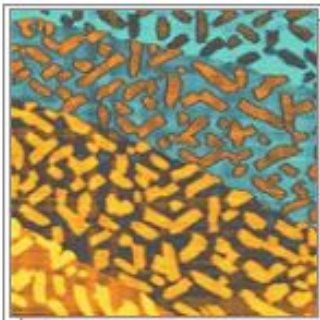
# Формирование изображения в СЗМ



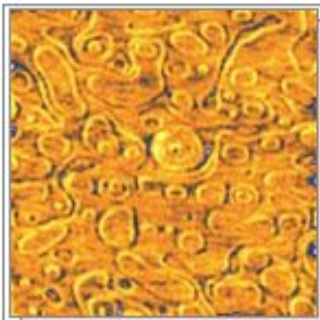
**Схематическое изображение процесса сканирования.**  
Направление прямого хода сканера - стрелки красного цвета.  
Обратный ход сканера - стрелки синего цвета.

# Примеры АСМ изображений объектов (ЗАО «НТ-МДТ»)

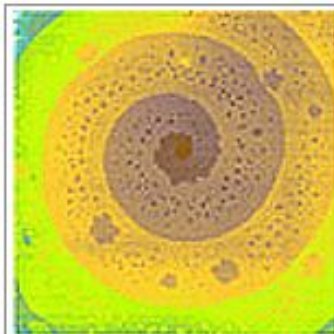
Полупроводники



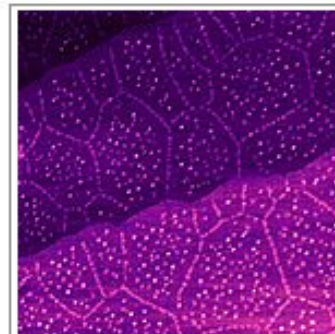
Ступенчатая  
поверхность кремния  
(111)



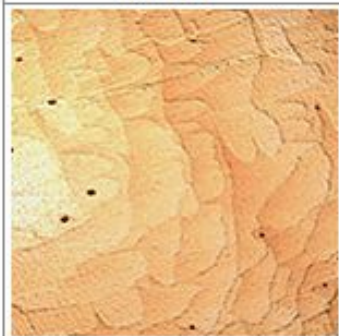
Атомные слои GaAs  
на поверхности  
кремния



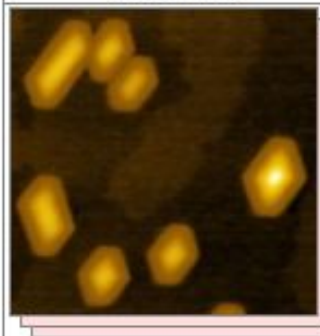
Спиральная ступень  
на поверхности  
Si(111)



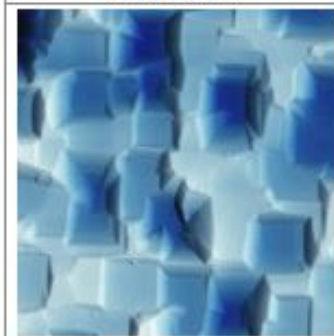
Наноостровки  
кремния



Моноатомные  
ступени на Si(001)



Квантовые точки

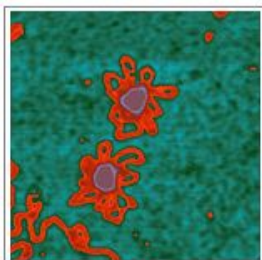


Неполированный  
кремний

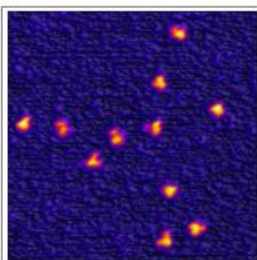


# Примеры АСМ изображений объектов (ЗАО «НТ-МДТ»)

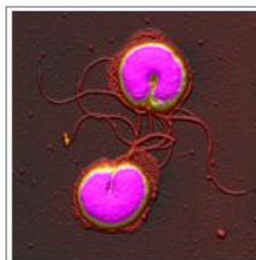
Биология и Биотехнология



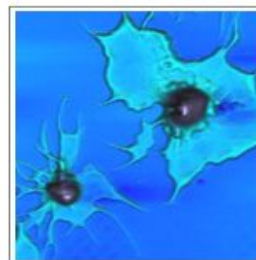
Конденсированная ДНК



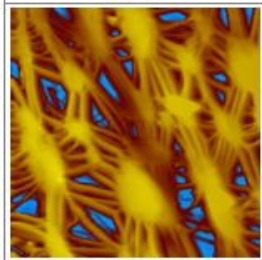
Молекулы антител



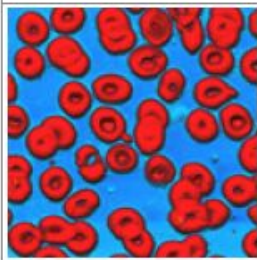
Две клетки Helicobacter pylori



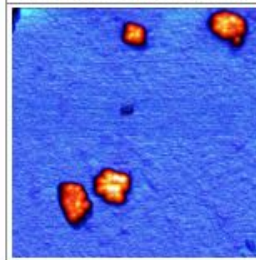
Лимфоциты



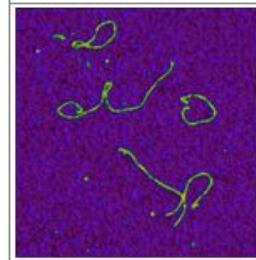
Имплант из фторопласта (протез артерии)



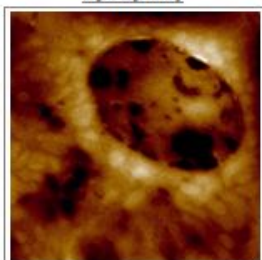
Клетки крови



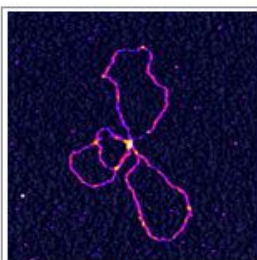
Скопление Ферритин



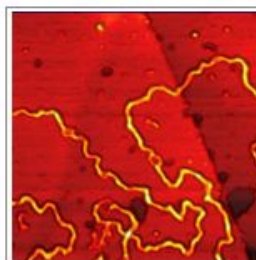
Молекулы коллагена



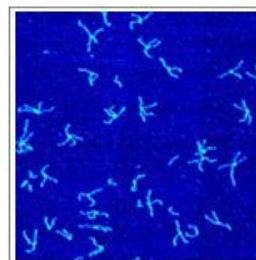
Клетки почки мыши, зафиксированные в



ДНК



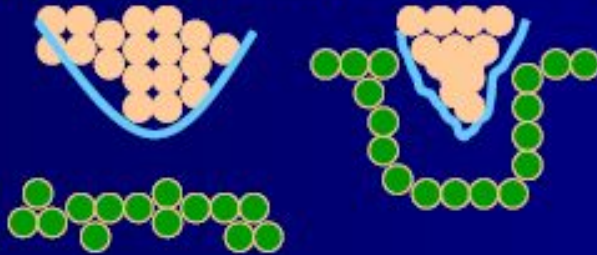
Плазмидная ДНК



Комплексы ДНК-авидин

# Задачи измерений в АСМ, требующие решения

1. Определение геометрических параметров острия зонда при  $\langle R \rangle < 10\text{нм}$ .



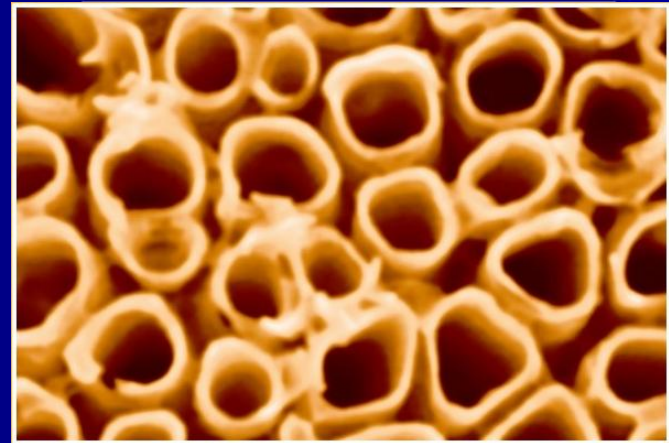
2. Локальная деформация острия и объекта измерений.



3. Локальная спектроскопия, определение химсостава.

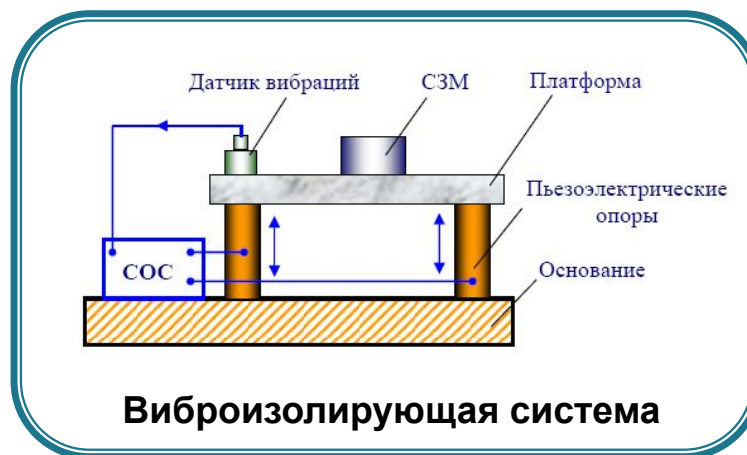
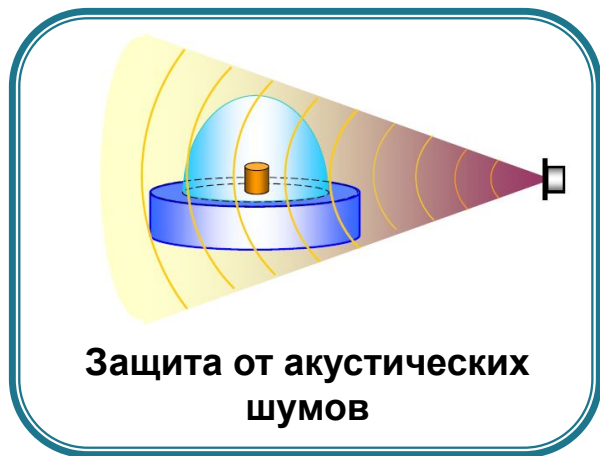
4. Влияние окружающей среды (в отсутствие вакуума).

5. Измерение геометрических параметров и топологии сложных объектов.



# Требования к конструкции СЗМ

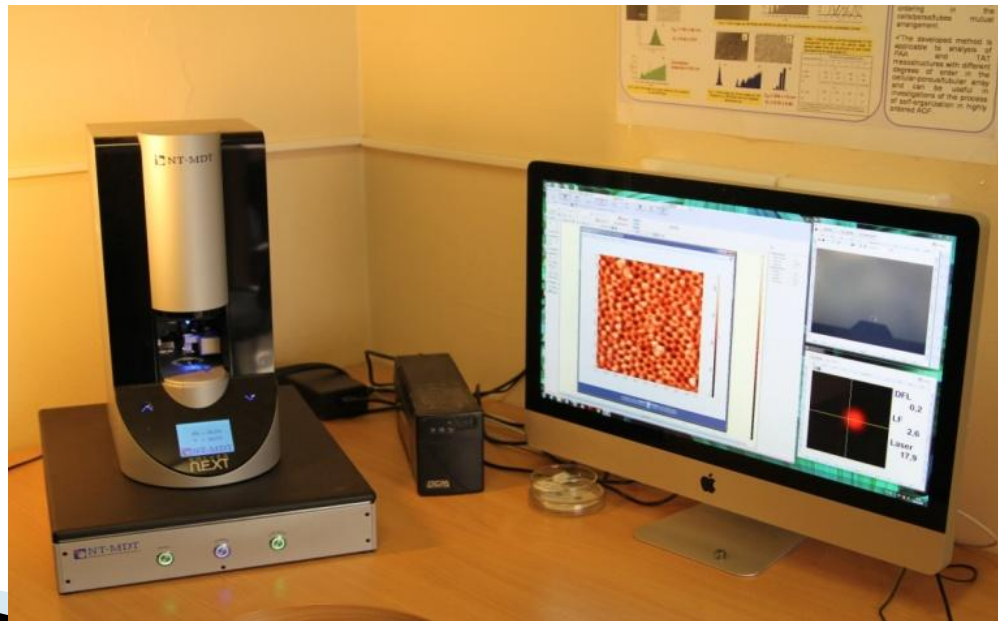
- Высокая помехозащищенность (вибрация, температура, электрические и акустические помехи).
- Условия применения СТМ (определяется задачами конкретного эксперимента).





# Сканирующий зондовый микроскоп «Солвер Некст»

- К основным составным частям СЗМ относятся следующие элементы:
- Измерительный блок с головками АСМ и СТМ;
  - СЗМ контроллер, связывает работу измерительного блока и компьютера;
  - Компьютер со специальным программным обеспечением.





# Методики сканирования, реализуемые на СЗМ «Солвер некст»

## ▣ **СТМ методики**

- Метод постоянного тока, Метод постоянной высоты, Отображение работы выхода, Отображение плотности состояний,  $I(Z)$  спектроскопия,  $I(U)$  спектроскопия.

## ▣ **АСМ**

- Контактная АСМ (Метод постоянной высоты, Метод постоянной силы, Контактный метод рассогласования, Метод латеральных сил, Отображение сопротивления растекания, Метод модуляции силы, Силовая микроскопия пьезоотклика)
- Амплитудно-модуляционная АСМ (Полуконтактный метод, Метод отображения фазы, Полуконтактный метод рассогласования, Бесконтактный метод.

## ▣ **АСМ Спектроскопии**

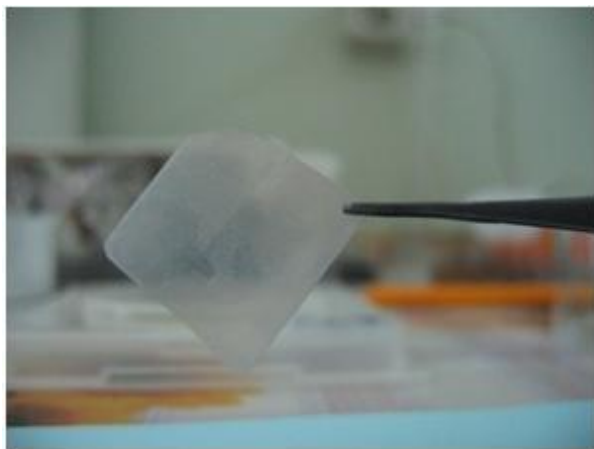
- Силовая спектроскопия, Отображение адгезионных сил, Амплитудная спектроскопия, Фазовая спектроскопия, Частотная спектроскопия, Резонансная спектроскопия.

## ▣ **Литографии**

- АСМ анодно-окислительная литография, СТМ литография.

# Практическое применение СЗМ «Солвер некст»

## ▣ *Нанопористый анодный оксид алюминия (АОА).*

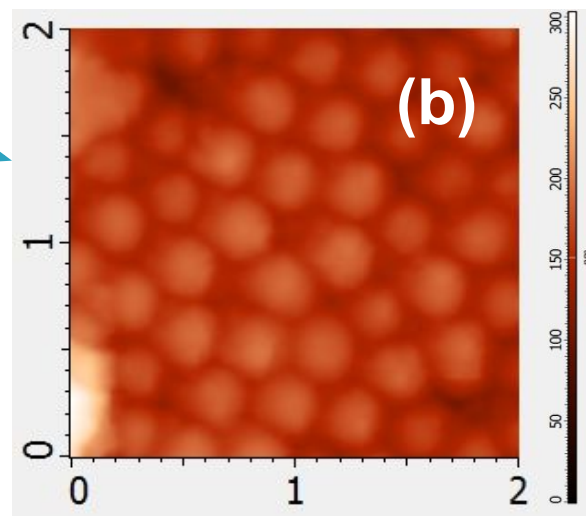
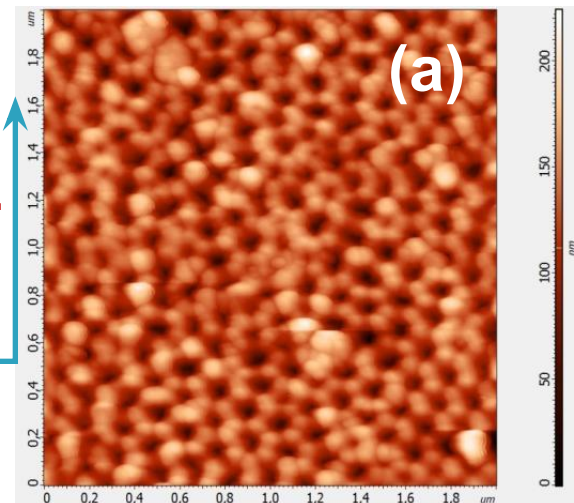


$d_{\text{пор}} = 80 \text{ нм.}$

Изображение нанопористой анодно-оксидной пленки, полученной в 3%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

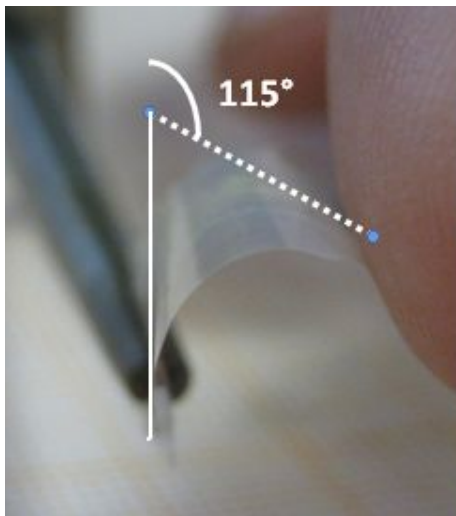
АСМ изображения: **a)** пористого, **b)** барьерного слоя АОА, сформированного в 3%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

$D_{\text{ячеек}} = 250 \text{ нм.}$

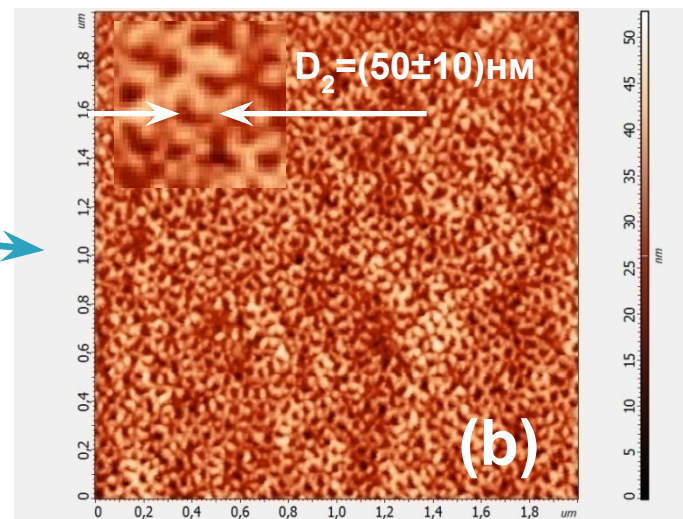
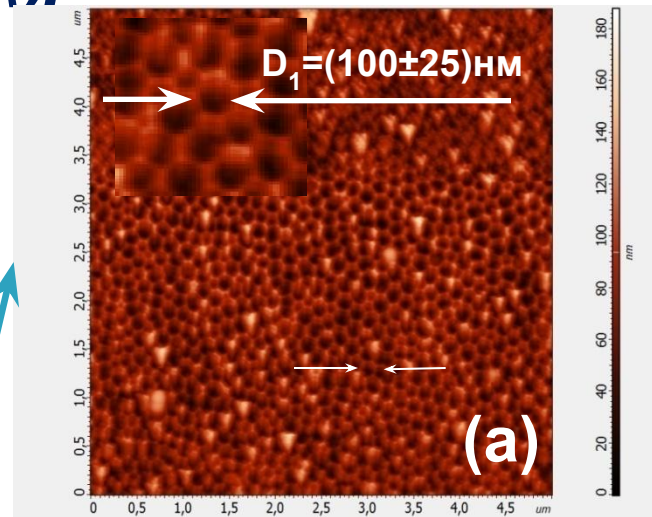


# Практическое применение СЗМ «Солвер некст»

- ▣ **Эластичные наномембраны на основе пористого анодного оксида алюминия (АОА).**



Изображение эластичной АОА наномембраны



АСМ изображения: а) пористого,  
б) барьерного слоя АОА наномембраны



Спасибо за внимание!